

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/066535 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 59/30, 59/32, C08L 63/00, A61K 6/087

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01491

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Februar 2002 (13.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 07 985.0 19. Februar 2001 (19.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): 3M ESPE AG [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLETTKE, Thomas  
[DE/DE]; Landsberger Strasse 73, 86938 Schondorf (DE).  
DEDE, Karsten [DE/DE]; Karwendelstrasse 29, 86899  
Landsberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: 3M ESPE AG; ESPE Platz,  
82229 Seefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

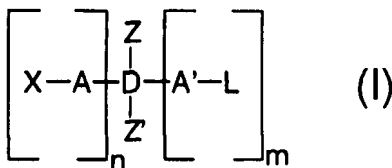
Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERIZABLE PREPARATIONS ON THE BASIS OF SILICON COMPOUNDS COMPRISING ALIPHATIC AND CYCLOALIPHATIC EPOXIDE GROUPS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUBEREITUNGEN AUF DER BASIS VON SILIZIUMVERBINDUNGEN MIT ALIPHATISCHEN UND CYCLOALIPHATISCHEN EPOXIDGRUPPEN



(57) Abstract: The invention relates to polymerizable preparations that contain: (a) 1 to 80 % by weight of an epoxide or of a mixture of epoxides of the general formula (I), wherein n and m independently are 1, 2, 3 or 4, and wherein the molar mass of the epoxide or the average molar mass of the mixture of epoxides is 360 to 3000 g/mole, (b) 0 to 80 % by weight of an epoxide or of a mixture of epoxides that are different from (a), (c) 3 to 85 % by weight of fillers, (d) 0.01 to 25 % by weight of initiators, retarders and/or accelerators, (e) 0 to 25 % by

weight of adjuvants, the percentages relating to the overall weight of the individual preparation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen, die: (a) 1 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel (I): wobei n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 3000 g/mol beträgt, (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe (d) 0.01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, enthalten, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.



WO 02/066535 A1



*eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)*

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von Siliziumverbindungen mit aliphatischen und cycloaliphatischen Epoxidgruppen**

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Zubereitungen auf der Basis von siliziumhaltigen Epoxiden und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäure-ester]-propyliden (Bis-GMA) (US-A-3 066 112). Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Monomermatrix für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt (W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520). Ein großer Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspalten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmierschicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht bzw. sogar schädlich ist.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide ist bereits seit geraumer Zeit bekannt (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A-2 853, 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliziumhaltige cycloaliphatische Epoxide zur Herstellung dreidimensionaler Objekte mittels Stereolithographie wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (WO 96/30182, EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 28 (1990) 479, ibid. 31 (1993) 2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463).

Siliziumhaltige Epoxide, die Aromaten enthalten, sind als Monomere zur Herstellung schwingungsdämpfender Oberflächen beschrieben worden (US-A-4 902 3689).

5 EP 412 420 A1, WO 95/25139 und GB 1 123 960 beschreiben ebenfalls siliziumhaltige Epoxide.

Ein Verfahren zur Herstellung von Silikonmaterialien, die eine aliphatische und eine cycloaliphatische Epoxyfunktion enthalten, wurde von Crivello et al. beschrieben (J. Polym. Sci.: Part A, 1993, 3109-31119 sowie US-A 5 484 950).

10

Kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen sind z.B. aus der US-A-5 556 896 bekannt. Diese Druckschrift beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen.

15

Desweiteren werden in der WO 95/30402 photopolymerisierbare Verbindungen beschrieben, die Epoxidmonomere enthalten. Die dort beschriebenen Massen sind aufgrund ihrer hohen Wasseraufnahme im polymerisierten Zustand für dentale Anwendungen im Mundmilieu ungeeignet.

20

Die in der DE-A-4 340 949 beschriebenen cycloaliphatischen Epoxiden sind im wesentlichen niedermolekulare Monomere, die zwar einen verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen aber aufgrund ihrer toxikologischen Eigenschaften den Anforderungen an Werkstoffe für dentale Anwendungen nicht genügen.

25

In den Schriften WO 98/47046, WO 98/47047 und EP-A-0 897 710 werden Epoxidmassen für dentale Anwendungen beschrieben, die sich durch ein neues Initiatorsystem auszeichnen, aber auf herkömmlichen Epoxidmonomeren basieren.

30

Die WO 98/22521 beschreibt polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden, unter anderem auch für die dentale Anwendung. Nachteilig an den dort offenbarten Epoxidmassen sind die relativ hohe Viskosität und die moderate Reaktivität der monomerhaltigen Massen.

35

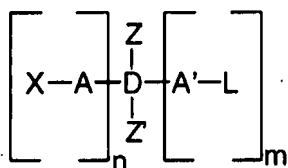
Dem Fachmann ist außerdem bekannt, dass cycloaliphatische Epoxidmonomere wie Cyclohexenoxidderivate, gegenüber den aliphatischen Epoxidmonomeren aufgrund der höheren Ringspannung eine gesteigerte Reaktivität aufweisen. Cycloaliphatische

Derivate werden daher für die Verarbeitung zu polymerisierbaren Massen bevorzugt, wenn ein hoher Polymerisationsgrad erreicht werden soll.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Zubereitungen bereitzustellen, die sich durch gute Handlingeigenschaften, gute Verarbeitbarkeit, durch geringen Volumenschumpf und hohe Reaktivität bei der Polymerisation sowie im polymerisierten Zustand durch eine hohe Stabilität im Mundmilieu auszeichnen. Dazu sollen die Monomere eine geringe Viskosität bei gleichzeitig guten mechanischen Werten der diese Monomere enthaltenden Zubereitungen aufweisen. Weiterhin sollen die Zubereitungen eine für dentale Anwendungen ausreichende Lagerstabilität aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Zubereitungen, enthaltend

(a) 1 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 16 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 3 bis 16 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine aliphatische end- oder mittelständige Epoxid-Gruppe enthalten ist,

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder

aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 6 bis 30 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

5        Z, Z' unabhängig voneinander H oder einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

10       D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 55 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), N oder S ersetzt sein können,

15        G, G' unabhängig voneinander, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

20        n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten

und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 3000 g/mol beträgt,

25        (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

30        (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

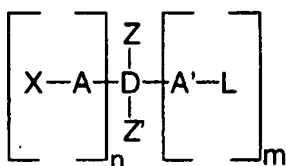
(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit der Kombination von aliphatischen und cycloaliphatischen Epoxidgruppen mit einer mittleren Molmasse der polymerisierbaren Verbindung von 200 bis 3000 g/mol auch bei einer für die Verarbeitung angenehmen Konsistenz eine sehr geringe Klebrigkeit bei guten mechanischen Eigenschaften der polymerisierten Zubereitung.

Bevorzugte polymerisierbare Zubereitungen enthalten

(a) 3 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 3 bis 14 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine aliphatische end- oder mittelständige Epoxid-Gruppe enthalten ist,

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 6 bis 20 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

5 Z, Z' unabhängig voneinander H oder einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

10 D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

15 G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

20 wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt,

(b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

25 (c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

30 (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,  
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.



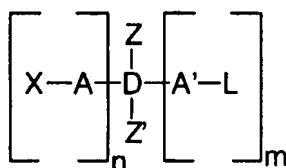
Insbesondere bevorzugt sind Zubereitungen, deren Komponente (a) eine Molmasse des Epoxids oder eine mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden von 360 bis 2500 g/mol aufweist.

5 Dabei ist bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen mit der Kombination von aliphatischen und cycloaliphatischen Epoxidgruppen mit einer mittleren Molmasse der polymerisierbaren Verbindung von 360 bis 2500 g/mol zusätzlich ein höherer Füllgrad bei angenehmer Verarbeitbarkeit und Konsistenz unter Beibehaltung der geringen Klebrigkeit erreichbar.

10

Geeignete Zubereitungen können insbesondere als Komponente (a) eines oder mehrere Epoxide nachstehenden Formel enthalten

15



20

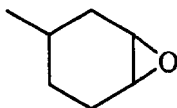
wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 3 bis 14 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und mindestens eine endständige aliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, in dem ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe der nachfolgenden Formel enthalten ist,



5

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

10

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

15

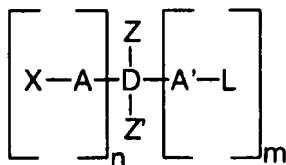
n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

20

wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt.

25

Überraschend wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Zubereitung dann besonders gute Handlungseigenschaften aufweist, wenn sie als Komponente (a) eines oder mehrere Epoxide entsprechend der nachstehenden Formel enthält:



30

wobei

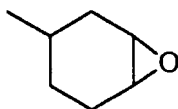
A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen oder eine Kombination

dieser Reste Rest mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si ersetzt sein können,

5 X einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Rest mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet, in dem ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können und mindestens eine endständige aliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

10 L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, in dem ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können, und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe der nachfolgenden Formel enthalten ist,

15



D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und  
20 ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten,

25

n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und m+n 2 bis 6 ergeben,

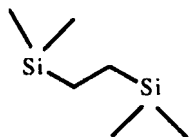
30 und wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt.

Besonders bevorzugt bei den Epoxiden der Komponente (a) sind solche, die einen der folgenden Bestandteile D aufweisen, der jeweils über das Si-Atom an die Bestandteile A, A' angebunden ist:

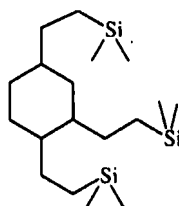
- 5 i. Si  
 ii. SiG  
 iii. SiGG'

wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten  
 10 aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können.

15 iv.

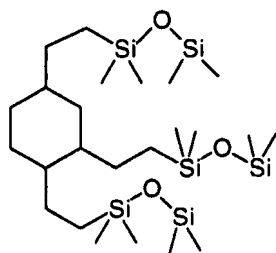


20 v.



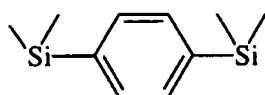
25

30 vi.



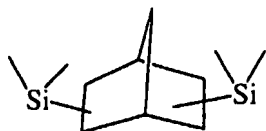
35

40 vii

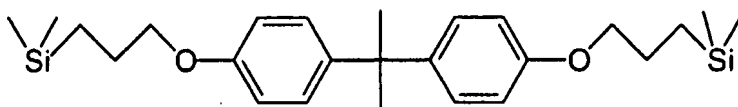


viii.

5



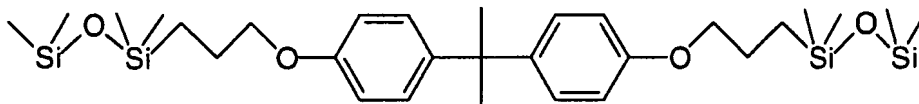
10 ix.



15

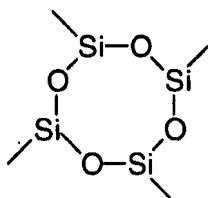
x.

20



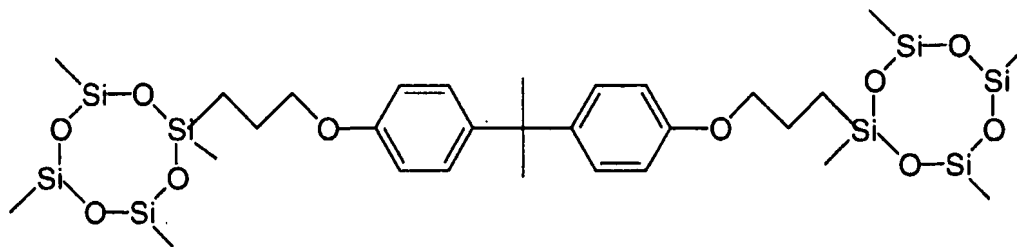
25 xi

30



xii

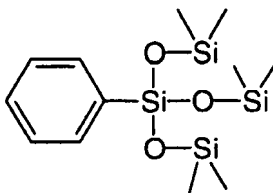
35



40

xiii

45



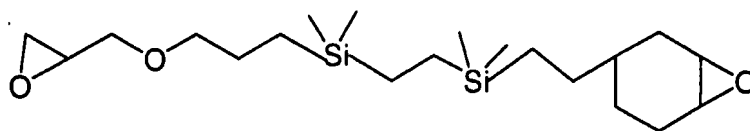
Von den Komponenten (a) sind solche bevorzugt, die Z= 0 aufweisen und in denen G bzw. G' eine Methylgruppe darstellt.

5

Zu besonders guten Ergebnissen führen beispielsweise aber ohne Einschränkung Zubereitungen, die eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthalten:

- i. Silane, 1,2-ethylene-[1,2-dimethyl-1-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-2-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

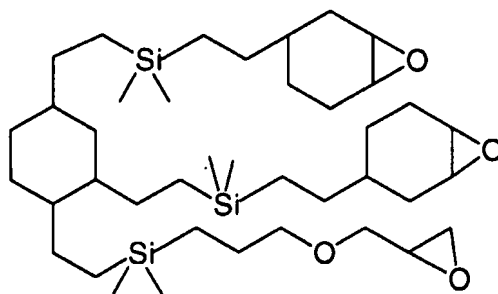
10



15

- ii. Silane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexylene-1-(dimethyl[3-(oxiranylmethoxy)propyl])-2,4-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl])-

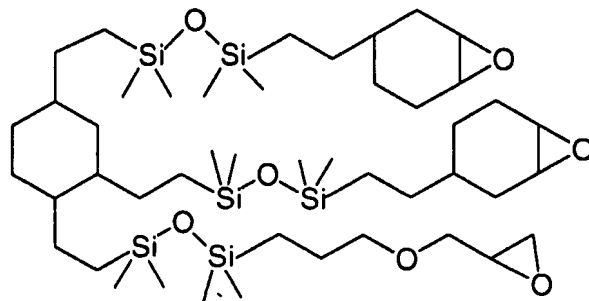
20



25

- iii. Disiloxane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)-1,1,3,3-tetramethyl-3-(oxiranylmethoxy)propylbis[1,1,3,3-tetramethyl-2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

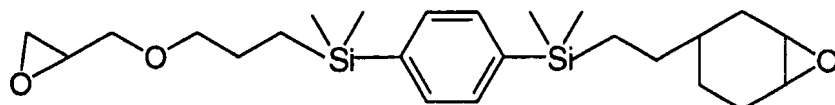
30



35

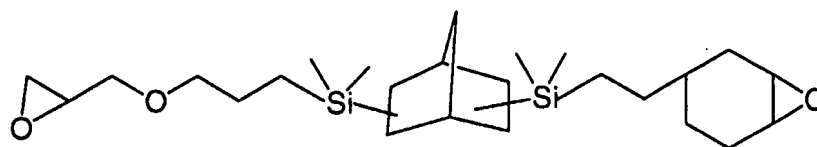
- iv. Silane, 1,4-phenylenebis(dimethyl-1-[3-(oxiranylmethoxy)propyl-4-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

5



- v. Silane, 2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenebis(dimethyl-2-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-5-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

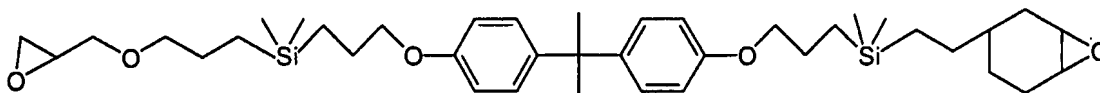
10



15

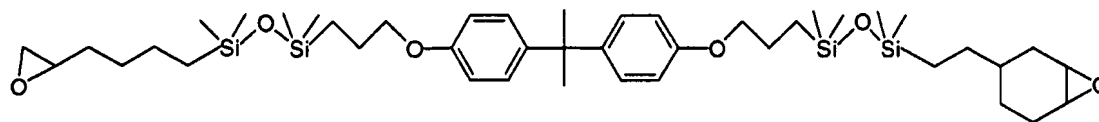
- vi. Silane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]-1-dimethyl[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-1'-dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

20



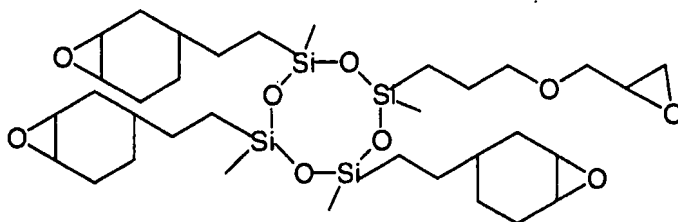
- vii. Siloxane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]-1,1,3,3-tetramethyl-1-[3-(oxiranylbutoyl)-1'-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

25



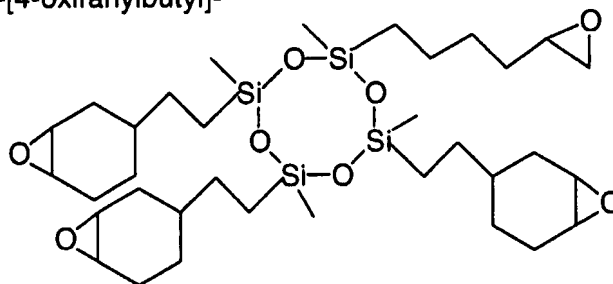
30

- viii. Cyclotetrasiloxane, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6-tris[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-8-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-



5

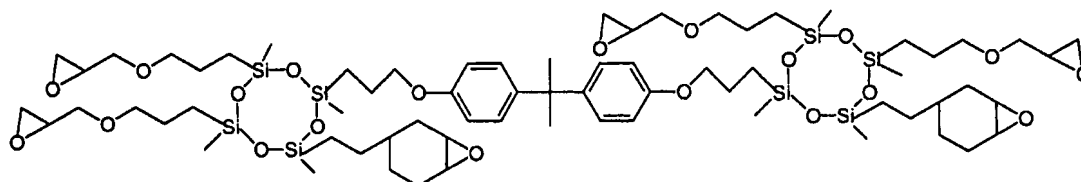
- ix. Cyclotetrasiloxane, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6-tris[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-8-[4-oxiranylbutoxy]-



10

- x. Cyclotetrasiloxane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]bis[2,4,6,8-tetramethyl-4,6-bis[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-8-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

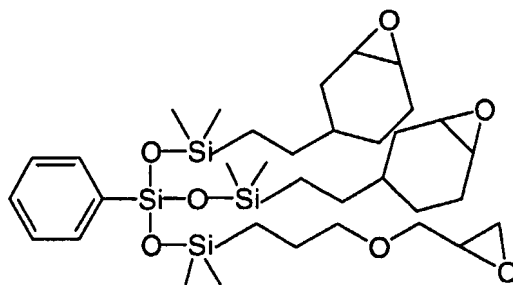
15



20

- xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-5-(oxiranylmethoxy)propyl]-3-phenyl-

25

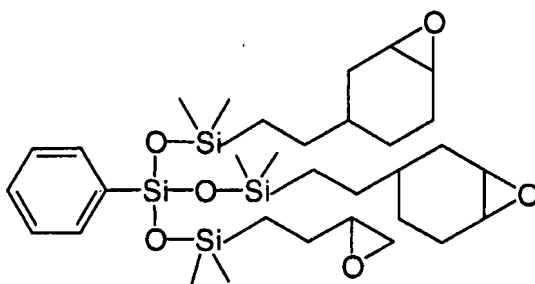


30

- xii. Trisiloxane, 3-[[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-5-[2-(oxiranylethyl)]-3-phenyl-



5



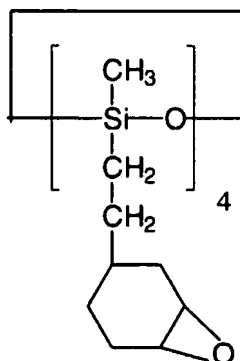
10

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zubereitungen können neben den beschriebenen siliziumhaltigen Epoxiden als Komponente (b) andere Epoxide enthalten. Beispielsweise sind die in US-A-2 716 123, US-A-2 948 688, US-A-2 948 688, US-A-2 985 667, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018 beschriebenen Epoxide als Bestandteile in Komponente (b) der erfindungsgemäßen Zubereitung in ihrer gesamten Breite umfaßt. Dazu zählen beispielsweise: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxid (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018).

25

Ebenso umfaßt sind Trisiloxane, 3-[[dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-3-phenyl- (CAS-Nummer 90393-84-3), 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3',3'',3'''-[(2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan-2,4,6,8-tetrayl)tetra-2,1-ethandiyl]tetrakis- (CAS-Nummer 121225-98-7) der folgenden Formel:

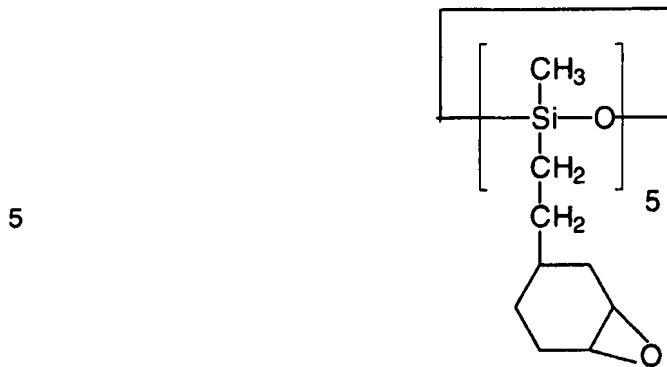
30



35

7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan, 3,3',3'',3'''-[(2,4,6,8,10-pentamethylcyclopentasiloxan-2,4,6,8,10-pentayl)penta-2,1-ethandiyl]pentakis- (CAS-Nummer 141446-51-7) der folgenden Formel:

- 16 -



- 10 Auch die in WO 98/22521 beschriebenen multifunktionellen Epoxide können als Komponente (b) in den polymerisierbaren Massen eingesetzt werden.

Die Epoxide gemäß Komponente (b) können in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, vorhanden sein, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

15

Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene, gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$  (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure und/oder deren Granulate sein.

20

Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel  $\text{A}_n\text{MF}_m$ , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile in der Komponente (c) enthalten sein. Sie können in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 85 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den polymerisierbaren Zubereitungen enthalten sein.

25

30 Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die genannten Füllstoffe durch übliche Verfahren zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan oder 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan. Die mittlere Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise  $<20\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $<12\text{ }\mu\text{m}$ . Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße  $<7\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt.

35

Auch Christobalit, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Mondmorillonite wie Bentonite, Zeolithe, einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips und Kunststoffpulver können als Füllstoffe  
5 geeignet sein.

Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Zubereitungen können sein: Lewis- oder Broensted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren  
10 freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise  $\text{BF}_3$  oder dessen etherische Addukte ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , etc.),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{HBF}_4$  oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV, sichtbares Licht, Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-  
15 tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisenhexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze und Pyridiniumsalze. Als Beschleuniger können zum Beispiel Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet und besonders bevorzugt kommt als  
20 Beschleuniger Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis 1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin,  
25 Ethylendiamintetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich.

Ebenso können Initiatorsysteme bestehend aus verschiedenen Komponenten eingesetzt werden, wie sie in EP 0 897 710 A2, WO 98/47046 oder WO 98/47047  
30 beschrieben sind. Bevorzugt werden Initiatorsysteme bestehend aus 1,2-Diketonen (wie Campherchinon), Iodoniumiumsalzen mit wenig koordinierenden Anionen (wie Tolylcumyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tolylcumyliodoniumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)borate) zusammen mit aromatischen tertiären Aminen (wie 2-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Ethyl-4-(dimethylamino)-  
35 benzoat) und/oder geeigneten Polyaromaten (wie Anthracen) eingesetzt.

Als Verzögerer können Basen wie beispielsweise tertiäre Amine zugesetzt werden.

Die Komponente (d) liegt in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, vor.

5

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren (z.B. Tinuvine der Fa. Ciba), Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit den siliziumhaltigen Epoxiden gemäß Komponente (a) bei vorteilhaft niedriger Viskosität ebenso gute mechanische Eigenschaften im polymerisierten Zustand aufweisen wie bekannte Dentalmassen.

15 Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, dass die siliziumhaltigen Epoxide oder Gemische gemäß Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zubereitungen trotz hoher Reaktivität eine hervorragende Lagerstabilität besitzen.

Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Zubereitungen eignen  
20 sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien. Dabei ist z.B. eine Beschichtung von Kunststoffen, Gläsern, Papier, Folien, Metallen oder mineralischen Substraten möglich. Ferner können beispielsweise Kunststoffe, Gläser, Papier, Folien, Metalle  
25 oder mineralische Substrate verklebt werden. Die Verklebung kann dabei kalt, heiß oder durch Bestrahlung oder durch chemische Initiierung erfolgen.

Die polymerisierbare Zubereitung kann als einkomponentiges System zur Verfügung gestellt werden. Ebenso ist eine Formulierung als zwei- oder mehrkomponentiges  
30 System denkbar. Dabei können eine oder mehrere Basispasten (A) Epoxide oder Gemische von Epoxiden der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e) enthalten. Räumlich getrennt hiervon können eine oder mehrere  
35 Katalysatorpasten (B) einen oder mehrere Initiatoren gemäß Komponente (d), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe der Komponente (c) und gegebenenfalls

Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) aufweisen. Die Pasten (A) und (B) werden dann zum Erhalt der polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht. Dies geschieht beispielsweise durch automatisches oder manuelles Mischen von Basis- und Katalysatorpasten.

5

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann in verschiedene Behältnisse abgepackt werden. Geeignet sind z.B. Kartuschen mit einer oder mehreren Kammern, Mischkapseln, Schraubtuben oder Tuben. Ferner kann die polymerisierbare Zubereitung in verschiedenen Ausbringvorrichtungen enthalten sein.

10

In nachstehender Tabelle sind Beispiele für Monomierzusammensetzungen genannt, die die Aufgabe der vorliegenden Erfindung lösen. Die Biegefestigkeit und die Druckfestigkeiten wurden gemäß ISO 4049 bestimmt. Der Volumenschrunpf wurde aus den archimedisch bestimmten Dichten und Volumina der unpolymerisierten und

15

der polymerisierten Zubereitungen errechnet.

Die Monomere bzw. Monomermischungen gemäß Komponente (a) wiesen alle eine Viskosität kleiner als 8 Pas auf. Die Viskosität wurde kraftgesteuert bestimmt und die Epoxide bzw. die Epoxidmischungen gemäß Komponente (a) im Meßbereich von 5-

20

500 Pa als Newtonsch'sche Flüssigkeiten erkannt.

## Monomerzusammensetzungen

Anteile in Gew.-%	Monomer- zusammen- setzung 1	Monomer- zusammen- setzung 2	Monomer- zusammen- setzung 3	Monomer- zusammen- setzung 4	Monomer- zusammen- setzung 5	Monomer- zusammen- setzung 6
7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3,3',3'',3'''-[(2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan-2,4,6,8-tetrayl)tetra-2,1-ethandiy]tetrakis-	50	50	67	33	67	
Silane, 1,4-phenylenebis(dimethyl-1-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-4-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-	50	35	33	34		
2,5-bicyclo[2.2.1]heptylenebis(dimethyl-2-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-5-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-					33	33
Cyclotetrasiloxane, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6-tris[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-8-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-				33		
Trisiloxane, 3-[[dimethyl-2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethylsilyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-5-(oxiranylmethoxy)propyl]-3-phenyl-		15				67

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit Initiatoren und Füllstoffen sowie deren Biegefestigkeit, Wasseraufnahme und Volumenschrumpf

Anteile in Gew.-%	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Monomerzusammensetzung 1	20,6						
Monomerzusammensetzung 2		26,4					
Monomerzusammensetzung 3			32,2	29,9			
Monomerzusammensetzung 4					22,0		
Monomerzusammensetzung 5						27,9	
Monomerzusammensetzung 6							23,3
Tolylcumyliodonium tetrakis(pentafluorophenyl)borat	2,0	2,1	2,0	2,2	2,1	2,1	2,2
2-Butoxyethyl-4-(dimethylamiono)benzoat	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Campherchinon	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6
Quarz	76,5	70,8	65,0		75,0		73,6
Schott Glas GM 27884				67,0		69,3	
Biegefestigkeit (ISO4049) [MPa]	107	95	98	89	115	108	92
Druckfestigkeit [MPa]	354	378	349	332	394	403	320
Volumenschrumpf [Vol-%]	1,3	1,8	1,7	1,7	1,4	1,3	1,9

5

Patentansprüche

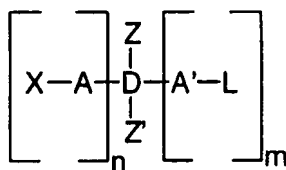
10

1. Polymerisierbare Zubereitung, enthaltend:

(a) 1 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

15

20



wobei

25

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 16 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

30

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste 3 bis 16 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine aliphatische end- oder mittelständige Epoxid-Gruppe enthalten ist,

35

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 6 bis 30 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

40



5

Z, Z' unabhängig voneinander H oder einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

10

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 55 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), N oder S ersetzt sein können,

15

G, G' unabhängig voneinander, einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 15 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können,

20

n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

25

wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 3000 g/mol beträgt,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

30

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

35

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

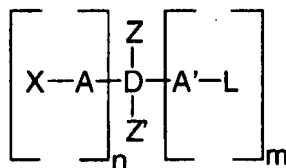
wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

5

2. Polymerisierbare Zubereitung nach Anspruch 1, enthaltend:

(a) 3 bis 50 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10



15

20

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

25

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 3 bis 14 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine aliphatische end- oder mittelständige Epoxid-Gruppe enthalten ist,

30

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 6 bis 20 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

35

Z, Z' unabhängig voneinander H oder einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder

5 eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

10 D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

15 G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

20 n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt,

25 (b) 0 bis 60 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

(c) 15 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,

30 (d) 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,

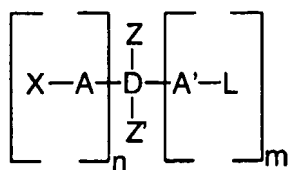
(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Zubereitung bezogen sind.

35

3. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

5



10

wobei

15

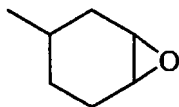
A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si, N, S ersetzt sein können,

20

X einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 3 bis 14 C-Atomen bedeutet, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können und mindestens eine endständige aliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

25

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 7 bis 15 C-Atomen bedeutet, in dem ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si, N, S ersetzt sein können, und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe der nachfolgenden Formel enthalten ist,



30

35

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten

5 aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können,

n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten,

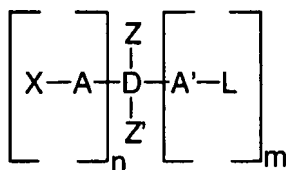
10

wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt.

15

4. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

20



25

wobei

A, A' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 0 bis 10 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), C=O, Si ersetzt sein können,

30

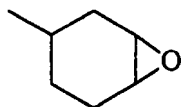
X einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Rest mit 3 bis 14 C-Atomen bedeutet, in dem ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können und mindestens eine endständige aliphatische Epoxidgruppe enthalten ist,

35

L einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 7 bis 15 C-

5 Atomen bedeutet, in dem ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können, und eine cycloaliphatische Epoxidgruppe der nachfolgenden Formel enthalten ist,

10



15

D einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 50 C-Atomen bedeutet, wobei mindestens ein C-Atom durch SiGG', SiG oder Si ersetzt ist und ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O) ersetzt sein können,

20

G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten,

n und m unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und m+n 2 bis 6 ergeben,

25

wobei die Molmasse des Epoxids oder die mittlere Molmasse des Gemisches von Epoxiden 360 bis 2500 g/mol beträgt.

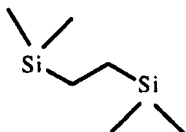
30

5. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente (a) einen der folgenden Bestandteile D aufweist, der über das Si-Atom an die Bestandteile A und/oder A' angebunden ist

- i. Si
- ii. SiG
- iii. SiGG'

35

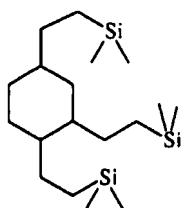
iv.



5

v.

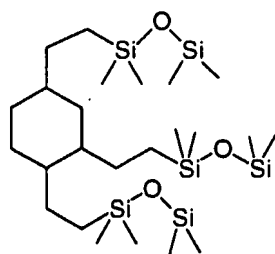
10



15

vi.

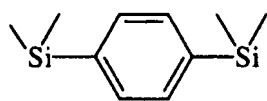
20



25

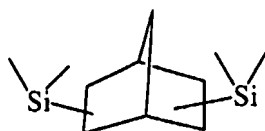
vii

30



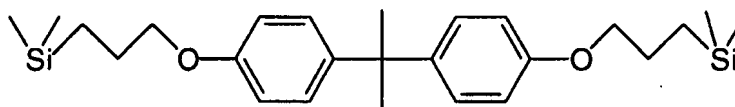
viii.

35



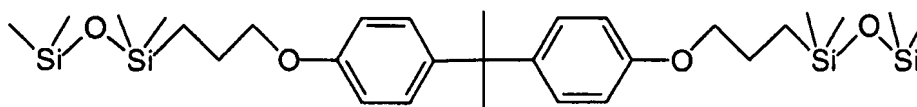
ix

40



45

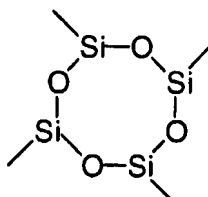
x



5

xi

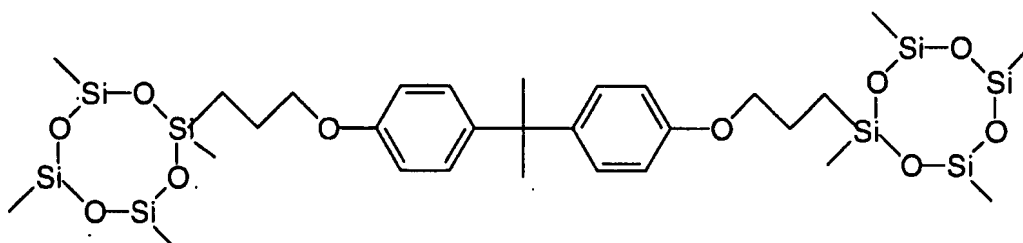
10



xii

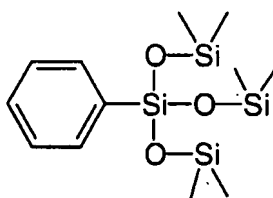
15

20



xiii

25



30

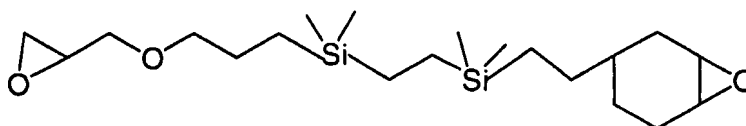
wobei G, G' unabhängig voneinander einen unverzweigten oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder eine Kombination dieser Reste mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, O(C=O), (C=O), Si ersetzt sein können.

35

6. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei sie als Komponente (a) eines oder mehrere der folgenden Epoxide enthält:

i. Silane, 1,2-ethylene-[1,2-dimethyl-1-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-2-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

40

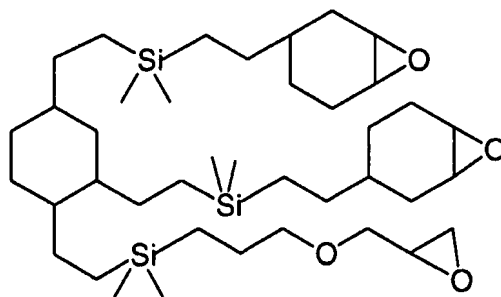




5

- ii. Silane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexylene-1-(dimethyl[3-(oxiranylmethoxy)propyl])-2,4-bis[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl])-

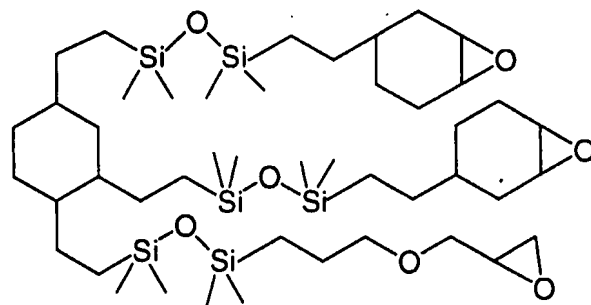
10



15

- iii. Disiloxane, 1,1',1''-(1,2,4-cyclohexanetriyltri-2,1-ethanediyl)-1,1,3,3-tetramethyl-3-(oxiranylmethoxy)propylbis[1,1,3,3-tetramethyl-2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

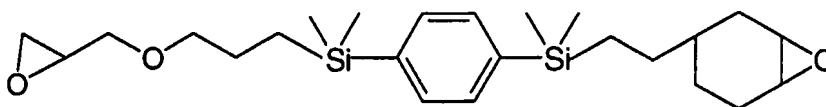
20



25

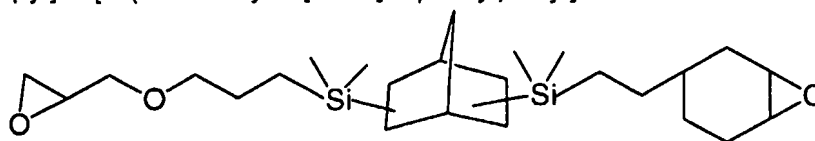
- iv. Silane, 1,4-phenylenebis[dimethyl-1-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-4-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

30



- v. Silane, 2,5-bicyclo[2.2.1.]heptylenebis[dimethyl-2-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-5-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

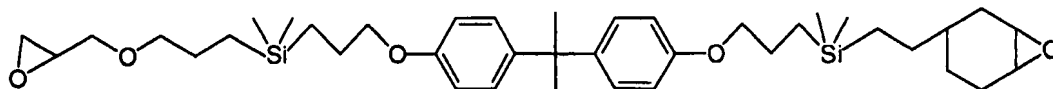
35



5

- vi. Silane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]-1-dimethyl[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-1'-dimethyl[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

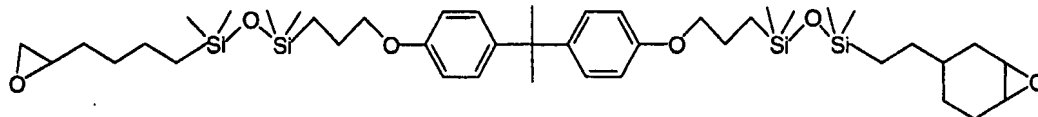
10



15

- vii. Siloxane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]-1,1,3,3-tetramethyl-1-[3-(oxiranylbutyl)]-1'-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

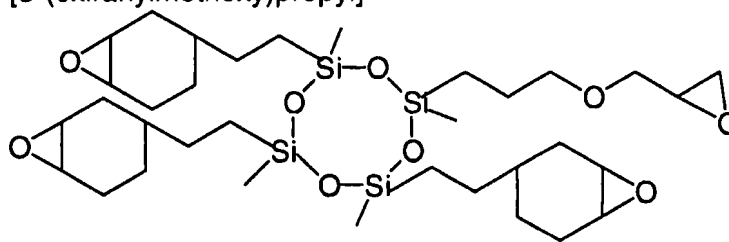
20



25

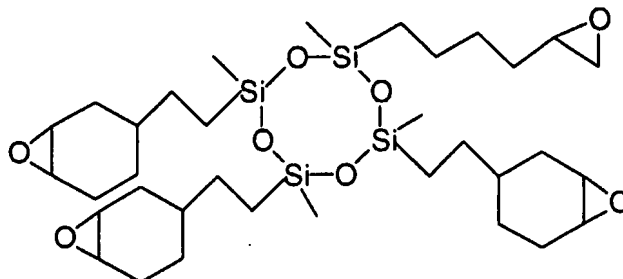
- viii. Cyclotetrasiloxane, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6-tris[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-8-[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-

30



35

- ix. Cyclotetrasiloxane, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6-tris[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-8-[4-oxiranylbutyl]-

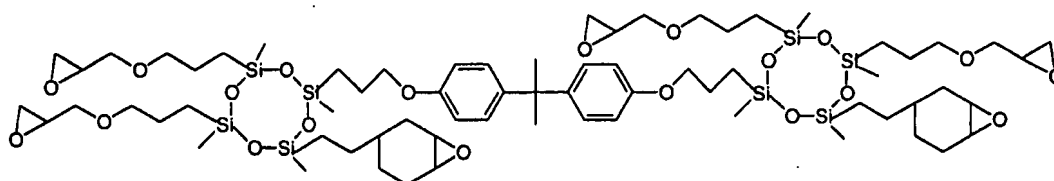


5

10

- x. Cyclotetrasiloxane, 1,1'-[bis(4,4'-hydroxyphenyl-2,2-propane-3,1-propanediyl)]bis[2,4,6,8-tetramethyl-4,6-bis[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-8-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-

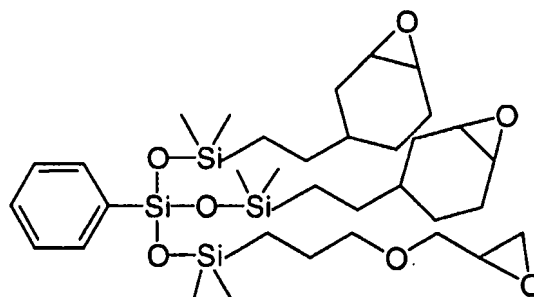
15



20

- xi. Trisiloxane, 3-[[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-5-(oxiranylmethoxy)propyl]-3-phenyl-

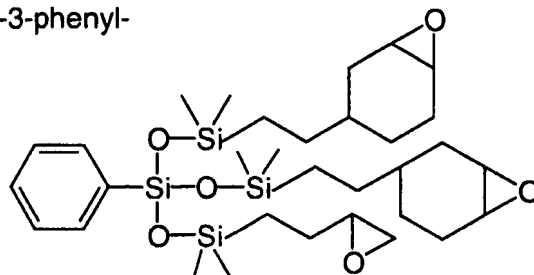
25



30

- xii. Trisiloxane, 3-[[dimethyl-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]silyl]oxy]-1,1,5,5-tetramethyl-1-[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-yl)ethyl]-5-[2-(oxiranylethyl)]-3-phenyl-

35



40

- 5            7. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei sie als Füllstoffe gemäß Komponente (c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele und/oder Kieselsäuren, deren Granulate und/oder gemahlene Kunststoffe enthält.
- 10           8. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei sie als Initiatoren Lewis-Säuren und/oder Brönsted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV-Licht, sichtbarem Licht, Druck und/oder Wärme oder durch chemische Reaktion solche Säuren entstehen, enthält.
- 15           9. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei sie als Beschleuniger hydroxyfunktionalisierte Epoxide enthält.
10. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei sie als Hilfsstoffe Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente
- 20           enthält.
11. Polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend
- A        mindestens eine Basispaste, enthaltend Epoxide oder Gemische von
- 25           Epoxiden der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder den gesamten Anteil der Füllstoffe der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer und/oder Beschleuniger gemäß Komponente (d), und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e), sowie räumlich getrennt hiervon
- B        mindestens eine Katalysatorpaste, enthaltend mindestens einen Initiator
- 30           gemäß Komponente (d) gegebenenfalls einen Teil der Füllstoffe der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e), wobei Basis- und Katalysatorpaste zum Erhalt der polymerisierbaren Zubereitung miteinander zur Reaktion gebracht werden.
- 35           12. Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Beschichtungsmittel und/oder zum Verkleben von Substraten.
13. Verwendung der polymerisierbaren Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Dentalmasse.
- 40

- 5      14. Behältnis, insbesondere Kartusche oder Mischkapsel, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
15. Ausbringvorrichtung, enthaltend eine polymerisierbare Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01491

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G59/30 C08G59/32 C08L63/00 A61K6/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,4,5,7,8 example 1 page 3, line 16 -page 4 ---	1-4, 7-10,12, 13
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28)  claims 1,2,4,6,8-11 ---	1-5, 7-10,12, 13
X	WO 98 33645 A (MOTOROLA INC ; POLYSET COMP INC (US)) 6 August 1998 (1998-08-06) claims 1,2 ---	1-5,7,8, 10-12
	---	
	---/---	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2002

Date of mailing of the international search report

07/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01491

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24)  paragraphs '0017!', '0019!', '0020! claims 1,9,11,13 -----	1,3,4,7, 8,10,12, 13
A	US 5 639 413 A (CRIVELLO JAMES VINCENT) 17 June 1997 (1997-06-17) the whole document -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01491

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0019967	A	13-04-2000	FR 2784025 A1 AU 5869999 A EP 1117368 A1 WO 0019967 A1	07-04-2000 26-04-2000 25-07-2001 13-04-2000
DE 19648283	A	28-05-1998	DE 19648283 A1 AT 215575 T AU 719390 B2 AU 5484998 A CA 2246163 A1 CN 1209821 A DE 59706867 D1 WO 9822521 A1 EP 0879257 A1 JP 2001513117 T US 6245828 B1 US 2002002212 A1	28-05-1998 15-04-2002 11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 08-05-2002 28-05-1998 25-11-1998 28-08-2001 12-06-2001 03-01-2002
WO 9833645	A	06-08-1998	US 5863970 A AU 3235297 A JP 2001519838 T WO 9833645 A1	26-01-1999 25-08-1998 23-10-2001 06-08-1998
EP 0897710	A	24-02-1999	DE 19736471 A1 AU 8083898 A CA 2245548 A1 CN 1209313 A EP 0897710 A2 JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 24-02-1999 18-05-1999 04-07-2000
US 5639413	A	17-06-1997	AU 5529596 A WO 9630182 A1	16-10-1996 03-10-1996



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G59/30 C08G59/32 C08L63/00 A61K6/087

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13. April 2000 (2000-04-13) Ansprüche 1,4,5,7,8 Beispiel 1 Seite 3, Zeile 16 -Seite 4 ---	1-4, 7-10,12, 13
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28)  Ansprüche 1,2,4,6,8-11 ---	1-5, 7-10,12, 13
X	WO 98 33645 A (MOTOROLA INC ; POLYSET COMP INC (US)) 6. August 1998 (1998-08-06) Ansprüche 1,2 ---	1-5,7,8, 10-12
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24)  Absätze '0017!', '0019!', '0020! Ansprüche 1,9,11,13 ---	1,3,4,7, 8,10,12, 13
A	US 5 639 413 A (CRIVELLO JAMES VINCENT) 17. Juni 1997 (1997-06-17) das ganze Dokument -----	1-15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akkennzeichen

PCT/EP 02/01491

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0019967 A	13-04-2000	FR 2784025 A1	07-04-2000
		AU 5869999 A	26-04-2000
		EP 1117368 A1	25-07-2001
		WO 0019967 A1	13-04-2000
DE 19648283 A	28-05-1998	DE 19648283 A1	28-05-1998
		AT 215575 T	15-04-2002
		AU 719390 B2	11-05-2000
		AU 5484998 A	10-06-1998
		CA 2246163 A1	28-05-1998
		CN 1209821 A	03-03-1999
		DE 59706867 D1	08-05-2002
		WO 9822521 A1	28-05-1998
		EP 0879257 A1	25-11-1998
		JP 2001513117 T	28-08-2001
		US 6245828 B1	12-06-2001
		US 2002002212 A1	03-01-2002
WO 9833645 A	06-08-1998	US 5863970 A	26-01-1999
		AU 3235297 A	25-08-1998
		JP 2001519838 T	23-10-2001
		WO 9833645 A1	06-08-1998
EP 0897710 A	24-02-1999	DE 19736471 A1	25-02-1999
		AU 8083898 A	04-03-1999
		CA 2245548 A1	21-02-1999
		CN 1209313 A	03-03-1999
		EP 0897710 A2	24-02-1999
		JP 11130945 A	18-05-1999
		US 6084004 A	04-07-2000
US 5639413 A	17-06-1997	AU 5529596 A	16-10-1996
		WO 9630182 A1	03-10-1996